

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Atsushi NAGASAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PRODUCTION PROCESS FOR GLYCIDYL ETHER ADDUCT AND CATALYST USED FOR THE PROCESS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

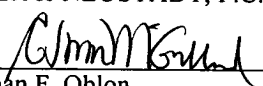
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-251377	August 29, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 24,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-251377

[ST.10/C]:

[JP2002-251377]

出 願 人

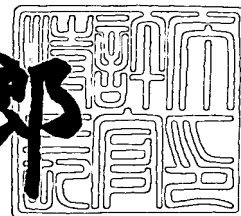
Applicant(s):

花王株式会社

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051781

【書類名】 特許願

【整理番号】 P04021408

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 41/03

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 永澤 敦志

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 宇野 満

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 木附 智人

【特許出願人】

 【識別番号】 0000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 1100000084

 【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

 【代表者】 有賀 三幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 164232

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グリシジルエーテル付加物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マグネシウムを除く周期律表第 3 周期及び第 4 周期の元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種とマグネシウムとの複合酸化物を含む、活性水素含有有機物とグリシジルエーテルとの付加反応用触媒。

【請求項 2】 アルミニウム及び亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種とマグネシウムとの複合酸化物を含む請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】 マグネシウムを除く周期律表第 3 周期及び第 4 周期の元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種とマグネシウムとの複合酸化物を含む触媒の存在下に、活性水素を有する有機化合物とグリシジルエーテルとを付加反応させるグリシジルエーテル付加物の製造方法。

【請求項 4】 アルミニウム及び亜鉛から選ばれた少なくとも 1 種とマグネシウムとの複合酸化物を含む触媒の存在下に、活性水素を有する有機化合物とグリシジルエーテルとを付加反応させる請求項 3 記載の製造方法。

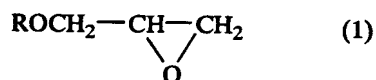
【請求項 5】 活性水素を有する有機化合物がヒドロキシ基含有化合物である請求項 3 又は 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 ヒドロキシ基含有化合物が、炭素数 1 ～ 3 0 の直鎖又は分岐鎖の一価アルコール類、炭素数 2 ～ 1 8 且つ水酸基数 2 ～ 1 8 のポリオール類及びそのケタール類から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 活性水素を有する有機化合物が、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ポリグリセリン、ソルビトール、グルコース、シュクロース及びグリセリンケタールから選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 乃至 6 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 8】 グリシジルエーテルが式 (1) :

【化 1】



(式中、Rは炭素数1～36の直鎖又は分岐鎖のアルキル若しくはアルケニル基、又はフェニル基である)で表わされる、請求項3乃至7のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項9】 グリシジルエーテル付加物が、グリシジルエーテルが1つ付加したモノエーテル体である請求項3乃至8のいずれか1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、洗剤や香粧品等に配合する界面活性剤として有用なグリシジルエーテル付加物の製造方法及びその方法に使用する触媒に関する。

【0001】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

活性水素を有する有機化合物に対するグリシジルエーテルの付加反応は一般に塩基触媒を用いて行なわれるが、反応生成物にグリシジルエーテル由来の活性水素が新たに生成するため、反応生成物にさらに過剰のグリシジルエーテルが付加してしまうという問題があった。例えば、グリセリンとグリシジルエーテルとの反応は特表平7-500861に記載されているが、ここでは上記過剰付加反応を抑制する為に、グリセリンをグリシジルエーテルに対し5モル倍用いている。しかし、グリセリンを大過剰用いることで当然のことながらその生産性は低下し、また回収に必要なコストが増大し、工業的に好ましくない。

【0002】

【発明を解決するための手段】

本発明者は、特定の複合金属酸化物を触媒として使用することによって、活性水素を有する有機化合物とグリシジルエーテルとの付加反応において、該有機化合物が小さい過剰率でも、効率的に望むグリシジルエーテル付加物が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、マグネシウムを除く周期律表第3周期及び第4周期の元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種とマグネシウムとの複合酸化物を含む、活性水素含有有機物とグリシジルエーテルとの付加反応用触媒を提供するものである。

また本発明は、マグネシウムを除く周期律表第3周期及び第4周期の元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種とマグネシウムとの複合酸化物を含む触媒の存在下に、活性水素を有する有機化合物とグリシジルエーテルとを付加反応させるグリシジルエーテル付加物の製造方法を提供するものである。

【0003】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒において、マグネシウムを除く周期律表第3周期及び第4周期の元素としては、Na、Al、Si、K、Cu、Ca、Zn、Ga、Sc、Ti、V、Ge、Se、Cr、Mn、Fe、Co及びNiが挙げられるが、Al、Zn、Cr、Fe、Co、Niが好ましく、Al及びZnがより好ましい。

上記元素の少なくとも1種とMg（マグネシウム）との複合酸化物は、Mgを主成分とし、Mg以外の上記元素の1種以上が添加された酸化物が好ましい。

本発明の触媒中におけるマグネシウムと、マグネシウムを除く周期律表第3及び／又は第4周期の元素との配合割合は、主成分であるマグネシウム1原子に対し、マグネシウムを除く周期律表第3及び／又は第4周期の元素の量が0.005～0.4原子となる割合が好ましく、0.01～0.3原子となる割合が特に好ましい。なお、本発明の触媒中には本発明の効果を害しない範囲で微量の第3成分が添加されてもよい。

本発明の触媒は上記複合酸化物から成るものであっても、上記複合酸化物を担体に担持させたものであってもよい。用いられる担体としては、ケイソウ土、ゼオライト、モルデナイト、モンモリロナイト、酸化スズ、酸化チタン、活性炭等が挙げられる。担体に保持される上記複合酸化物の量は10～80重量%が望ましく、20～60重量%が更に好ましい。

【0004】

本発明の触媒の製造法は特に限定されず、公知の方法により調製される。例え

ば、それぞれの元素の塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の化合物を含む混合水溶液又は水分散液に沈殿剤を添加するか、微粉末担体の存在下、担体成分以外の触媒成分となり得る化合物の水溶液又は水分散液に沈殿剤を添加する共沈殿法により得られる沈殿物を水洗・乾燥・焼成する方法、あるいは微粉末担体上に担体成分以外の触媒成分となり得る化合物を水溶液又は水分散液の状態から含浸担持させた後、乾燥・焼成する方法等により調製される。共沈殿法あるいは含浸法により調製する場合、使用される化合物は水溶性のもの又は水分散性のものであるなら全て可能である。

【 0 0 0 5 】

本発明の触媒の調製に用いられる共沈殿法の具体例としては、例えば、マグネシウムの塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩及び炭酸塩より選ばれるマグネシウム化合物と、マグネシウムを除く周期律表第 3 及び第 4 周期から選ばれる少なくとも 1 種の元素の塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩及び炭酸塩より選ばれる化合物とを含む混合物水溶液又は水分散液、好ましくは硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム又は水酸化マグネシウムと、マグネシウムを除く周期律表第 3 及び第 4 周期から選ばれる少なくとも 1 種の元素の炭酸塩、水酸化物又は酸化物とを含む混合物水溶液又は水分散液、更に好ましくは硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム又は水酸化マグネシウムと、アルミニウムもしくは亜鉛の炭酸塩、水酸化物又は酸化物とを含む混合物水溶液又は水分散液に、アンモニア又はアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、好ましくはアルカリ金属水酸化物から選ばれたアルカリ剤水溶液を、周期律表第 3 及び第 4 周期から選ばれる元素の化合物に対し 0.8 ないし 1.2 当量倍で添加して pH 6 ~ 11、好ましくは 7 ~ 10 に調整し、沈殿反応により、水酸化物、炭酸塩又は酸化物、又はそれらの混合物とし、水溶性塩を水洗除去後乾燥し、かつ 400 ~ 900℃、好ましくは 450 ~ 700℃ の範囲内で焼成する方法等が挙げられる。また、本発明の触媒の調製に用いられる含浸法の具体例としては、担体と、マグネシウムの炭酸塩、水酸化物又は酸化物、及びマグネシウムを除く周期律表第 3 及び第 4 周期から選ばれる少なくとも 1 種の元素の炭酸塩、水酸化物又は酸化物を、水媒体中、混練し、乾燥後、400 ~ 900℃、好まし

くは 4 5 0 ~ 7 0 0 ℃ の範囲で、焼成する方法等が挙げられる。また、それぞれの酸化物を別々に調製し、これらを必要な割合に混合して用いることもできる。これらの触媒の調製法の中では、共沈殿法が特に好ましい。

【 0 0 0 6 】

本発明のグリシジルエーテル付加物の製造方法に使用される活性水素を有する有機化合物とは、活性水素を含有し且つグリシジルエーテルとの反応によってグリシジルエーテル付加物を生成するものであれば、特に限定されない。具体的にはヒドロキシ化合物、チオール類、カルボン酸類、アミン類、アミド類及びそれらの混合物が挙げられる。

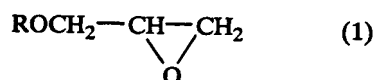
これらの中でもヒドロキシ化合物が好ましい。ヒドロキシ化合物としては、炭素数 1 ~ 3 0 の直鎖又は分岐鎖の一価アルコール類や、炭素数 2 ~ 1 8 且つ水酸基数 2 ~ 1 8 のポリオール類及びそのケタール類が好ましく、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 且つ水酸基数 2 ~ 1 2 のポリオール類及びそれらのケタール類、さらに好ましくは、エチレングリコール、プロパンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ポリグリセリン、ソルビトール、グルコース、シュクロース及びグリセリンケタールが挙げられる。

【 0 0 0 7 】

本発明で用いられるグリシジルエーテルとしては、式 (1) :

【 0 0 0 8 】

【化 2】



【 0 0 0 9 】

(式中、Rは炭素数 1 ~ 3 6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル若しくはアルケニル基、又はフェニル基である) で表わされるものが挙げられる。式 (1) において、Rは好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 、より好ましくは 4 ~ 1 8 のアルキル又はアルケニル基、特に好ましくは炭素数 4 ~ 1 8 のアルキル基である。好ましい R の具体例としては、ブチル、ペンチル、2-メチルブチル、ヘキシル、オクチル、2-エ

チルヘキシル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル及びメチルヘプタデシル（イソステアリル）基が挙げられる。

【0010】

本発明で得られるグリシジルエーテル付加物は、グリシジルエーテルが1つ付加したモノアルキル（又はアルケニル若しくはフェニル）エーテル体であるのが好ましい。

【0011】

本発明の触媒を用いるグリシジルエーテルの付加反応は通常の操作手順及び反応条件の下で容易に行うことができる。反応温度は好ましくは80～230℃、より好ましくは120～200℃である。触媒の使用量は反応に供される出発原料のモル比によっても変わるが、通常はグリシジルエーテルに対して前記複合酸化物が0.05～20重量%となる量であるのが好ましく、1～10重量%がより好ましい。

活性水素を有する有機化合物とグリシジルエーテルとの供給割合は、モル比で1：1～3：1の範囲が、グリシジルエーテルが1つ付加したモノアルキル（又はアルケニル若しくはフェニル）エーテル体の生産性向上の観点から好ましい。

反応は不活性ガス、例えば窒素ガスの雰囲気下で行うのが好ましい。反応圧力は好ましくは0.1～20atm、より好ましくは0.9～10atmである。

反応操作は、例えば反応容器中に活性水素含有有機化合物の出発原料とその触媒を仕込み、窒素置換後に所定の温度条件下でグリシジルエーテルを導入して反応させる。また、触媒分離の方法は特に限定されないが、反応後の反応生成物を冷却し、例えば、低粘度化のための水や濾過助剤（珪藻土、セルロース系助剤、活性白土等）を添加し、触媒を濾別する等の方法が考えられる。本発明の製造方法で得た生成物は本質的に中性であり、従って、酸やアルカリ添加によって中和する必要はない。

【0012】

【実施例】

〔触媒調製〕

触媒 1

$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なる化学組成の複合酸化物（協和化学製、キーワード500）15gを450℃で2時間焼成活性化して8.9gの触媒粉末を得た。

触媒 2

$\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.15}$ なる化学組成の複合酸化物（協和化学製、キーワード2000）をそのまま触媒とした。

触媒 3

$5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ なる化学組成の水酸化アルミニウム・マグネシウム（協和化学製、キーワード300）15gを550℃で2時間焼成活性化して、8.6gの触媒粉末を得た。

触媒 4

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 55.8g、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 112.5g及び $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 144.2gをイオン交換水1299gに溶解した混合溶液を、0.24mol/L Na_2CO_3 水溶液及び4N NaOH 水溶液と共に、それぞれ12.5mL/min、9mL/min及び5～7.5mL/minの流量で5L容積の反応槽に同時供給した。反応槽には予め水を500g入れておき、定速攪拌器で250rpmで攪拌した。反応液は液温度が $15 \pm 2^\circ\text{C}$ になるように温度制御し、さらにpHが9.7～10.3になるように NaOH 水溶液の添加量を調節し、2時間沈殿反応を行った後、各水溶液の供給を停止し、懸濁液を攪拌したまま1時間熟成させた。この懸濁液を濾過し、得られた白色固体をイオン交換水を用いて十分に洗浄した。洗浄後、110℃の温度乾燥器中で12時間乾燥させた。下記式： $[(\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})_{5/7}\text{Al}_{2/7}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{1/7} \cdot c\text{H}_2\text{O}$ で表わされる白色固体状の触媒前駆体を得た。次いで乾燥後の触媒前駆体を550℃、2時間焼成し触媒を得た。

上記に示した触媒は、これら焼成条件において複合酸化物となることはW. T. REICHEL等の研究（Journal of Catalysis, 101, 352-359(1986)）から明らかである。

【0013】

実施例 1

触媒調製により得られた触媒 1 3. 1 g、グリセリン 3 5. 9 g、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル 6 0. 5 g を 3 0 0 mL 4 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下 1 7 0 °C で 6 時間攪拌しながら反応させ、ジグリセリルモノ 2-エチルヘキシルエーテルを含む混合物を 9 9. 5 g 得た。この混合物の組成をガスクロマトグラフィーにより分析した結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 4 】

実施例 2 ～ 9

実施例 1 と同様に、触媒 2 ～ 4 を用い、グリシジルエーテルと活性水素含有有機化合物を表 1 に示した量仕込み、表 1 に示した温度、時間で反応を行った。その時の生成物の各組成及び選択率を表 1 に示す。

【 0 0 1 5 】

比較例

触媒として NaOH 0. 4 g、グリセリン 5 5. 3 g、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル 9 3. 1 g を 3 0 0 mL 4 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下 1 8 0 °C で 5 時間攪拌しながら反応させ、ジグリセリルモノ 2-エチルヘキシルエーテルを含む混合物を 1 4 8. 4 g 得た。この混合物の組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 6 】

【表 1】

	触媒 (g)	反応基質 (g)		モル比	反応時間 (時間)	温度 (°C)	活性酸素含有 有機化合物	組成 (GC面積%)			選択率 (1)/[(1)+(2)+(3)]
		グリシジル エーテル	活性酸素含有 有機化合物					モノ エーテル体 (1)	ジ エーテル体 (2)	トリ エーテル体 (3)	
実施例 1	触媒 1 (3.1)	I (60.5)	A(35.9)	1.2	6	170	14.9	62.1	17.5	1.4	76.7%
実施例 2	触媒 2 (4.7)	I (93.1)	A(55.3)	1.2	6	170	16.1	58.4	20.0	3.6	71.2%
実施例 3	触媒 3 (3.1)	I (60.5)	A(35.9)	1.2	6	170	15.9	58.9	19.3	1.8	73.6%
実施例 4	触媒 4 (3.1)	I (60.5)	A(35.9)	1.2	5	170	16.7	59.4	19.0	1.8	74.1%
実施例 5	触媒 2 (4.7)	I (93.2)	B(124.7)	1.2	9	175	31.1	41.3	12.1	1.8	74.8%
実施例 6	触媒 2 (2.8)	G (39.1)	A(33.2)	1.2	6	150	23.6	53.3	16.6	1.9	74.2%
実施例 7	触媒 2 (3.8)	H (75.1)	A(55.3)	1.2	4	180	22.0	54.2	19.7	2.4	71.0%
実施例 8	触媒 2 (2.8)	J (69.7)	A(33.2)	1.2	20	150	14.9	51.1	17.0	2.3	72.6%
実施例 9	触媒 2 (3.1)	I (60.5)	C(64.4)	1.5	66	160	18.7	67.3	1.7	0.3	97.1%
比較例	NaOH (0.4)	I (93.1)	A(55.3)	1.2	5	180	22.1	43.5	25.3	7.1	57.3%

【0017】

A: グリセリン、

B: ジグリセリン、

C: 2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-メタノール (グリセリンのアセトンケタール)

G: ブチルグリシジルエーテル

H: フェニルグリシジルエーテル

I: 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

J: デシルグリシジルエーテル

【 0 0 1 8 】

【発明の効果】

活性水素含有有機化合物とグリシジルエーテルとの付加反応において、本発明の触媒を用いることにより、逐次反応であるグリシジルエーテルの過剰付加反応を抑制することができ、グリシジルエーテルが1つ付加したモノ（アルキル、アルケニル若しくはフェニル）エーテル体が選択的に得られる。すなわち、高い生産性で且つ高純度でモノ（アルキル、アルケニル若しくはフェニル）エーテル体を得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 マグネシウムを除く周期律表第3周期及び第4周期の元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種とマグネシウムとの複合酸化物を含む、活性水素含有有機物にグリシジルエーテルを付加させるための触媒。当該触媒の存在下で、活性水素を有する有機化合物とグリシジルエーテルとを反応させるグリシジルエーテル付加物の製造方法。

【効果】 活性水素含有有機化合物とグリシジルエーテルとの付加反応において、本発明の触媒を用いることにより、逐次反応であるグリシジルエーテルの過剰付加反応を抑制することができ、グリシジルエーテルが1つ付加したモノ（アルキル、アルケニル若しくはフェニル）エーテル体が選択的に得られ、従って高い生産性で且つ高純度でモノ（アルキル、アルケニル若しくはフェニル）エーテル体が得られる。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 1 3 7 7
受付番号	5 0 2 0 1 2 8 9 5 2 8
書類名	特許願
担当官	川崎 津夜子 1 3 5 5
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月18日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社